Über das α-Oxy-Hexanon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität

zu Göttingen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Ernst Sirringhaus

aus Sundwig i. Westf.

Göttingen 1912.

Druck von August Lax in Hildesheim.

Tag der mündlichen Prüfung:
22. Mai 1912.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meiner Mutter
und dem Andenken meines Vaters
in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen vom Mai 1910 bis Februar 1912 auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Kötz ausgeführt.

Einteilung.

Kapitel I. Das Ausgangsmaterial und seine einfachsten Derivate.

Kapitel II. Das Methoxyhexanon und sein Konstitutionsbeweis.

Kapitel III. Reaktionen des Oxyhexanons und des Methoxyhexanons.

a) Verhalten der CH_2-Gruppe.
   1. Bei der Kondensation mit Aldehyden.
   2. Bei der Kondensation mit Estern.

b) Reaktionen der CHOH- bezw. $CHOCH_3$-Gruppe.
   1. Die Benzoylverbindung.
   2. Versuche, die OCH_3-Gruppe abzuspalten.
   3. Überführung des Äthoxy- in das Methoxyhexanon.

c) Verhalten der CO-Gruppe.
   1. Gegen Semicarbazid.
   2. Gegen Hydroxylamin.
   3. Gegen Organomagnesiumverbindungen.

d) Reaktionen der CO + CHOH- resp. der CO + $CHOCH_3$-Gruppe.
   Ihr Verhalten:
   1. Gegen Phenylhydrazin.
   2. Gegen Permanganat.

e) Reaktionen, bei denen die drei Gruppen zusammen angegriffen werden.
   Oxydationen des Oxyhexanons und des Methoxyhexanons durch Salpetersäure.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0118

Einleitung.

Ketonalkohole der Cyklo-Hexanreihe sind bisher nur wenig untersucht worden, obwohl sie für die Lösung verschiedener Probleme Bedeutung besaßen. Einmal waren sie wegen ihrer nahen Beziehung zu den alicyklischen Monochlorketonen von besonderem Interesse, wenn es sich darum handelte, die Stellung des Chlors in diesen Verbindungen zu ermitteln. Man führte durch Hydrolyse das Chlorketon in das Oxyketon und dieses durch Oxydation mit Kalium-Permanganat in die entsprechende zweibasische Säure über und konnte so aus der entstandenen Säure auf die Stellung des Chlors im Keton schließen. Dieser Weg ist von Bouveault und Chereau[1]) eingeschlagen worden, um die Konstitution des Chlorhexanons zu bestimmen.

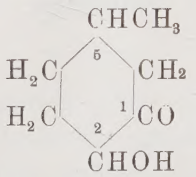
Kötz und Steinhorst[2]) ermittelten die Stellung des Chlors in den Ketonen auf einem anderen Wege, der sie jedoch ebenfalls über die Ketonalkohole führte. Sie führten das Monochlorketon in das entsprechende Oxyketon und dieses durch Wasserabspaltung in das ungesättigte Keton über, das meistens bekannt war.

Noch in anderer Beziehung schien das Oxyhexanon von Wichtigkeit zu sein, nämlich für die Gewinnung eines hydroaromatischen Diketons durch Oxydation der sekundären Hydroxylgruppe. Nach dieser Richtung hin wurden Versuche von Kötz und Takens[3]) angestellt, die auch bereits das Osazon[4]) des Oxyhexanons erhielten, während Kötz und

[1]) Compt. rend. **142,** 1086.
[2]) Gött. Diss. 1910.
[3]) Ebd. 1910 S. 28.
[4]) Ebd. S. 29.

Anger[1]) die Grignardreaktion auf diesen Ketonalkohol übertrugen.

Eingehendere Versuche führten Kötz und Takens[2]) mit dem 2 Oxy-5 Methyl-1 Hexanon aus. Unter anderen



Derivaten erhielten sie das Oxim[3]) dieses Ketols und durch dessen Reduktion die entsprechende Amidoverbindung,[4]) das 1 Amido-5 Methyl-2 Hexanol.

In der vorliegenden Arbeit wurde einer der einfachsten α-Ketonalkohole einer näheren Untersuchung unterzogen, nämlich daß α-Oxyhexanon und von seinen Derivaten besonders der Methyläther als einfachster Ketonäther der Cyklohexanreihe auf seine Reaktionsfähigkeit hin untersucht. Es wurden, soweit es möglich war, jedesmal Parallelversuche mit dem Oxyhexanon und dem Methoxyhexanon angestellt. Beide enthalten drei Gruppen, die in Reaktion treten können, das Oxyhexanon die induzierte CH_2-, die CHOH- und die CO-Gruppe, der Äther entsprechend die CH_2-, die $CHOCH_3$- und die CO-Gruppe. Weitere Möglichkeiten sind die, daß CHOH und CO resp. die $CHOCH_3$ und CO-Gruppe gleichzeitig angegriffen werden und endlich die, daß alle drei Gruppen zusammen in Reaktion treten.

Im theoretischen Teil habe ich die untersuchten Reaktionen des Oxyhexanons und des Methyläthers gruppenweise behandelt, während ich diese im praktischen Teil der besseren Übersicht wegen trennen zu müssen glaubte

[1]) Gött. Diss. S. 76.
[2]) Ebd. 1910.
[3]) Ebd. S. 50.
[4]) Ebd. S. 51.

in der Weise, daß ich erst die Einwirkung der einzelnen Reagentien auf das Ketol, dann in derselben Reihenfolge die Einwirkung derselben Reagentien auf den Äther beschrieben habe. Es ergiebt sich hieraus die oben stehende Einteilung, die der Arbeit zu Grunde gelegt wurde. (S. vorn Seite 5.)

Kapitel I.

Das Ausgangsmaterial und seine einfachsten Derivate.

Um zum Oxyhexanon zu gelangen, wurde käufliches Cyklohexanon chloriert nach dem Verfahren, das Bouveault und Chereau[1]) und später Kötz und seine Schüler[2]) angewandt haben. Das Chlorhexanon wurde dann in das Oxyhexanon übergeführt. Diesen Austausch des Chlors durch die Hydroxylgruppe hatten ebenfalls schon Bouveault und Chereau[3]) sowie Kötz und Steinhorst[4]) vorgenommen. Sie erhitzten das Chlorketon einige Stunden mit einer heißgesättigten Pottaschelösung unter Rühren zum Sieden. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse, die nun das feste Oxyhexanon enthielt. Um dieses von den gleichzeitig mitausgeschiedenen Kalisalzen zu trennen, konnte man zwei Wege einschlagen. Entweder entfernte man die Kalisalze durch Waschen der festen Masse mit Wasser oder man zog aus dem getrockneten und pulverisierten Gemenge das Oxyhexanon mit siedendem Alkohol aus. Da die erste Methode unter der, wenn auch geringen, Wasserlöslichkeit des Oxyhexanons litt, so erwies sich die zweite als die rationellere von beiden. Aber auch sie lieferte so ungünstige Ausbeuten, daß sich ein Weiterarbeiten mit dem so gewonnenen Oxyhexanon sehr kostspielig und zeitraubend gestaltete. Deshalb war es wünschens-

[1]) Compt. rend. **142**, 1086.
[2]) namentlich Kötz und Steinhorst, Gött. Diss. 1910.
[3]) s. oben.
[4]) s. oben.

wert, eine neue Methode für den Austausch des Chlors im Chlorhexanon gegen die OH-Gruppe ausfindig zu machen.

Es zeigte sich bei der weiteren Untersuchung bald, daß sich dieser viel leichter bewerkstelligen ließ, als man früher angenommen hatte, daß er nämlich schon durch Schütteln des Chlorhexanons mit einer verdünnten Pottaschelösung erzielt werden konnte. Diese Methode hat Wallach[1]) in der Terpenreihe häufiger angewandt, wenn es sich darum handelte, Chlorverbindungen in die entsprechenden Oxyverbindungen überzuführen. Sie wurde von mir auf Anregung des Herrn Geheimrats Wallach auch auf das Chlorhexanon übertragen und zeigte sich hier ebenfalls als eine sehr elegante und viel rationellere Methode als die frühere. Die Konzentration der Pottaschelösung wurde so gewählt, daß sich beim Schütteln mit Chlorhexanon keine festen Kalisalze ausscheiden konnten. Diese Bedingung wurde, wie sich nach einer Reihe von Versuchen ergab, am besten erfüllt, wenn man auf ein Teil Chlorhexanon drei Teile Pottasche in fünf Teilen Wasser gelöst, einwirken ließ. In dieser Lösung war das feste Oxyhexanon so gut wie unlöslich. Es schied sich schon nach wenigen Stunden aus und konnte einfach durch Filtrieren von den Kalisalzen, die nun in Lösung waren, getrennt und durch Umkristallisieren rein erhalten werden. Während man nach dem alten Verfahren aus 50 g Chlorhexanon im günstigsten Falle 6 g reines Oxyhexanon, gleich 15% der Theorie, erhielt, konnten so aus derselben Menge Chlorhexanon 21 g Oxyhexanon, gleich 50% der Theorie, gewonnen werden, das zur weiteren Verarbeitung verwandt werden konnte.

Das so erhaltene Oxyhexanon wurde näher charakterisiert, und zwar die OH-Gruppe durch die Benzoylverbindung, die CO-Gruppe durch das Semikarbazon.

---

[1]) Wallach, Terpene und Campher S. 74 ff.

Kapitel II.

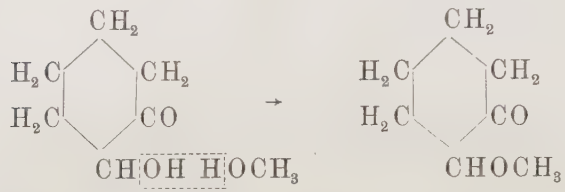
Das Methoxyhexanon und sein Konstitutionsbeweis.

Das Oxyhexanon zeigte, wenn es in Methylalkohol, der einen geringen Salzsäuregehalt aufwies, gelöst wurde, die Eigentümlichkeit, daß es in eine andere Verbindung von höherem Schmelzpunkt überging. Dieser Übergang erfolgte unter Wasseraustritt. Hierfür waren zwei Möglichkeiten vorhanden. Einmal konnte die Salzsäure kondensierend wirken, indem zwei Moleküle Oxyhexanon unter sich eine Verbindung eingingen, wobei der Alkohol einfach als Lösungsmittel gedient hätte. Dann aber konnte der Alkohol selbst mit dem Oxyketon in Reaktion treten. Wenn auch der erste Fall wegen der geringen Salzsäurekonzentration von vornherein nicht wahrscheinlich war, so durfte er doch nicht ganz außer Acht gelassen werden, zumal da die prozentuale Zusammensetzung des zu erwartenden Kondensationsproduktes so wenig von der des Äthers abwich, daß man sich nicht auf die Analyse allein verlassen konnte. Es war nun sehr leicht zu zeigen, daß Fall 1 nicht vorlag. Es wurde derselbe Versuch mit Äthylalkohol, der ebenfalls einen geringen Salzsäuregehalt aufwies, und Oxyhexanon wiederholt. Spielte der Alkohol lediglich die Rolle des Lösungsmittels, und kondensierten sich also zwei Moleküle Oxyhexanon unter der Einwirkung der HCl, so mußte dasselbe Reaktionsprodukt wie vorher in der methylalkoholischen Lösung resultieren. Der Versuch ergab jedoch, daß dieses nicht eintrat, es wurde vielmehr ein Produkt erhalten, das einen anderen Schmelzpunkt hatte und dessen Analyse auf eine Verbindung stimmte, die aus 1 Mol. Oxyhexanon + 1 Mol. Äthylalkohol - Wasser entstanden sein mußte. Diese Ergebnisse stimmen überein mit den Versuchen Manasses[1]) über den Oxycampher, der durch Einwirken von alkoholischer Salzsäure in den

[1]) Ber. **35**, 3813.

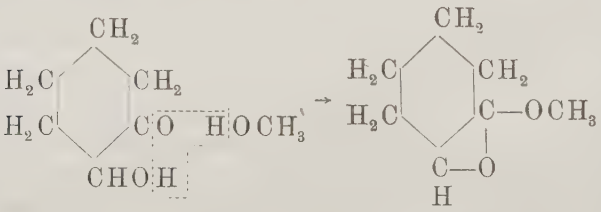
Methoxy- bezw. Äthoxycampher überging. Bei der Kondensation aus einem Mol. Oxyhexanon mit einem Mol. Alkohol sind drei mögliche Fälle zu unterscheiden.

1. Der Wasseraustritt erfolgt folgendermaßen:



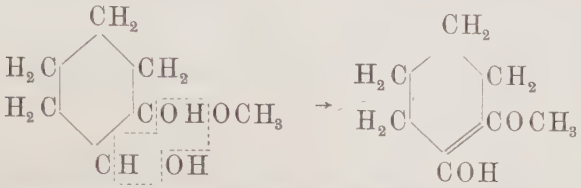
Gegen die so entstandene Ketoform des Äthers spricht das Ausbleiben des Semikarbazons, des Oxims und der Grignardreaktion.

2. Der Wasseraustritt erfolgt analog der Glukosidbildung. Während man jedoch annimmt, daß dabei eine OH-Gruppe in γ-Stellung zur CO-Gruppe sich an der Wasserabspaltung beteiligt, kann man hier nur die Annahme machen, daß die OH-Gruppe in der α-Stellung für die Wasserbildung in Betracht kommt. Die Reaktion würde also folgendermaßen verlaufen:

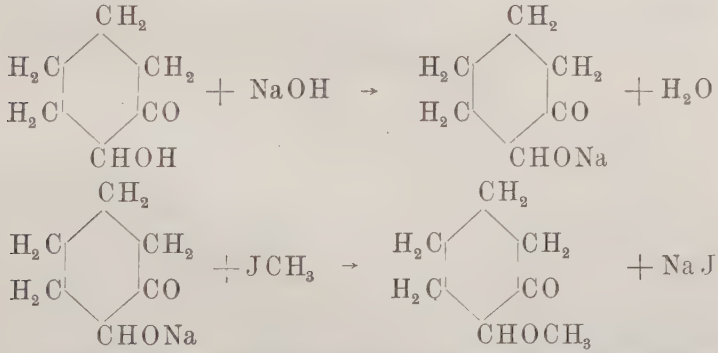


Besäße der Äther diese Konstitution, so ließe sich allerdings leicht erklären, weshalb er kein Semikarbazon, kein Oxim und keine Grignardreaktion gäbe. Andererseits müßte er sich aber leicht hydrolysieren lassen, wie ja die Glukoside sich auch leicht wieder spalten lassen. Es zeigte sich jedoch, daß der Äther gegen verdünnte Säuren sehr beständig war, ebenfalls gegen alkoholisches Kali.

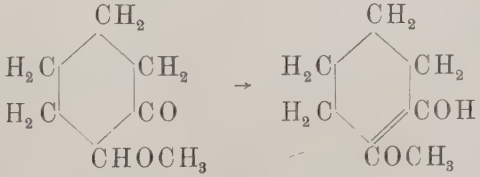
3. An dem Wasseraustritt beteiligt sich nicht das H-Atom der Hydroxylgruppe, sondern das sekundäre H-Atom, das an Kohlenstoff gebunden ist.



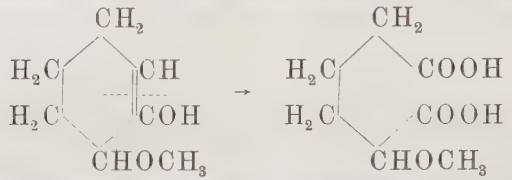
Diese Formel steht in enger Beziehung zu der unter 1. angegebenen, da sie einfach die dieser entsprechende Enolform vorstellt. Daß nun wirklich der Äther diese Konstitution haben muß, konnte schließlich ganz einwandsfrei dadurch nachgewiesen werden, daß es gelang, ihn nach einer anderen Methode darzustellen, die seine Konstitution sofort erkennen ließ, nämlich durch Einwirkung von Jodmethyl auf in Natronlauge gelöstes Oxyhexanon. Die Reaktion nimmt dann folgenden Verlauf:



Dieser Körper geht dann in seine Enolform über, was in folgender Weise erfolgt:



Daß die doppelte Bindung an der angegebenen Stelle liegt, folgt daraus, daß die Oxydation mit Permanganat Adipinsäure liefert, während, wenn sie, was auch denkbar wäre, in der Nachbarstelle vorhanden wäre, bei der Oxydation des Methyläthers α-Methoxyadipinsäure entstehen müßte, wie die nebenstehende Formel zeigt:



Diese Oxydationen werden weiter unten im Zusammenhang nochmal ausführlich behandelt.

Die so festgelegte Konstitutionsformel vermag alle untersuchten Reaktionen des Methoxyhexanons zu erklären, wie in folgendem gezeigt werden wird.

Kapitel III.

Reaktionen des Oxyhexanons und des Methoxyhexanons.

a) Verhalten der CH_2-Gruppe.

Wie Wallach und Mallison[1]) und Wallach und v. Martius[2]) gezeigt haben, lassen sich cyklische Ketone der hydroaromatischen Reihe mit einem oder zwei Mol. Aldehyden kondensieren, wobei die CHO-Gruppe des Aldehyds mit der der CO-Gruppe im Keton benachbarten CH_2-Gruppe in Reaktion tritt, und zwar eignete sich hierzu besonders der Zimtaldehyd. Eine Ausnahme von dieser Kondensationsfähigkeit machten jedoch diejenigen Ketone, die in der Orthostellung eine Methylgruppe als Substituenten trugen, die also die Gruppe CH_2-CO-CHCH_3 enthielten. Da nun die beiden vorliegenden Ketone ebenfalls orthosubstituiert waren, so war es interessant, zu sehen, ob die OH und

[1]) Gött. Diss. 1907.
[2]) Gött. Diss. 1908.
} Wallach: Terpene und Campher S. 103.

die OCH_3-Gruppe ebenfalls hindernd auf die Kondensation wirkten. Es wurde das Verhalten der Ketone gegen Benzaldehyd und Zimtaldehyd untersucht. Die Versuche wurden in alkoholischer Lösung ausgeführt, und als Kondensationsmittel diente Natronlauge. Das Ergebnis war, daß selbst nach längerem Stehen eine Kondensation nicht eintrat. Ordnet man die von Wallach bei Kondensationen von hydroaromatischen Ketonen mit Aldehyden gemachten Beobachtungen und die hier konstatierten Tatsachen folgendermaßen tabellarisch:

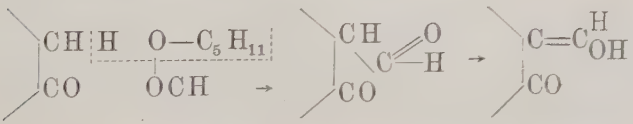
Kondensation mit Aldehyden.

Die der CO benachbarte CH_2-Gruppe unbesetzt.		Sofort Kondensation
In der Orthostellung	CH_3-Gruppe.	Keine Kondensation.
„ „ „	OH-Gruppe.	„ „
„ „ „	OCH_3-Gruppe.	„ „

so läßt sich hieraus die Regel ableiten, daß bei Kondensation von hydroaromatischen Ketonen mit Aldehyden die Methyl- Hydroxyl- und Methoxygruppen als Substituenten in der Orthostellung zum Karbonyl des Ketons die dieser Gruppe benachbarte CH_2-Gruppe in demselben Sinne beeinflussen.

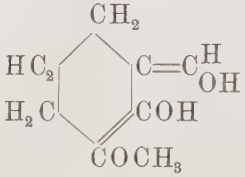
Das Methoxyhexanon wurde auf sein Kondensationsvermögen mit Estern der Ameisen- und Oxalsäure einer näheren Untersuchung unterzogen.

Daß das Amylformiat große Neigung besitzt, mit Ketonen Verbindungen einzugehen, haben Wallach und Steindorff[1]) in einer ausführlichen Arbeit gezeigt. Sie erhielten als Kondensationsprodukte die Oxymethylenverbindungen wie folgendes Schema veranschaulicht:

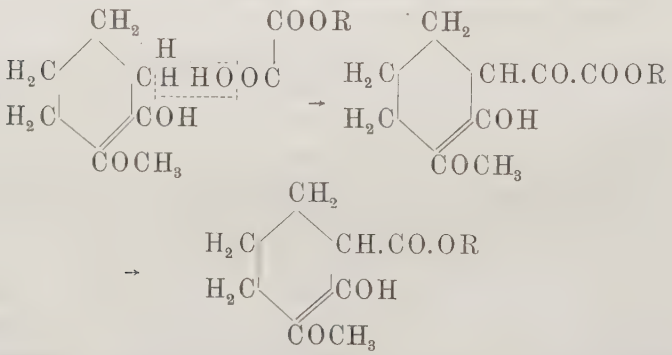


[1]) Diss. Gött. 1903 und Wallach. Terpene und Campher S. 107. Vergl. hierzu ferner: Claisen. Ann. 281 (1894) S. 306 ff.

In der entsprechenden Weise reagierte auch das Methoxyhexanon. Es wurde eine Oxymethylenverbindung erhalten, die durch ein Semikarbazon näher charakterisiert werden konnte. Sie hatte dem obenstehenden Schema entsprechend folgende Konstitution:

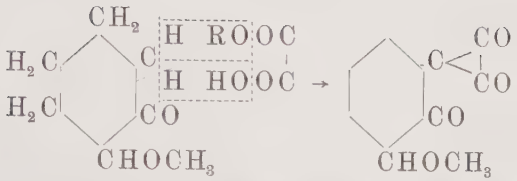


Die Kondensation von Oxalester mit alicyklischen Ketonen, die Kötz mit seinen Schülern[1]) in einer Reihe von Abhandlungen studiert hat, gelang auch im vorliegenden Falle. Sie verlief jedoch nicht in der gewöhnlichen Weise. Es entstand nämlich nicht der Carbonester, wie nach nebenstehendem Schema zu erwarten gewesen wäre:



sondern es resultierte eine Verbindung, die ganz andere Eigenschaften aufwies. Schon äußerlich unterschied sie sich von den anderen Ketonkarbonestern dadurch, daß sie fest war. Vor allem blieb die für die Karbonester charakteristische Eisenchloridreaktion aus. Es zeigte sich schließlich, daß ein Triketon vorlag, dessen Entstehung auf folgende Weise erklärt werden kann:

[1]) Kötz und Hesse, Gött. Diss. 1905.



Bemerkenswert ist, daß diese Abweichung auch an anderer Stelle beobachtet worden ist z. B. beim Menthon,[1]) wo ebenfalls das C-Atom in Orthostellung zur Ketogruppe einen Substituenten trägt. Es scheinen also auch bei Kondensationen hydroaromatischer Ketone mit Oxalester die Isopropyl- und die Methoxygruppe, als Substituenten in der Orthostellung zur CO-Gruppe, die dieser benachbarte CH_2-Gruppe in demselben Sinne zu beeinflussen.

b) Reaktionen der CHOH bezw. $CHOCH_3$-Gruppe.

Die Hydroxylgruppe des Oxyhexanons zeigte die gewöhnlichen Eigenschaften der Alkoholhydroxyde. Sie ließ sich, wie schon oben erwähnt, ätherifizieren und esterifizieren. Es wurde auch noch versucht, die Acetylverbindung neben der Benzoylverbindung darzustellen. Merkwürdigerweise gelang es nicht, diese nach der von Einhorn abgeänderten Schotten-Baumannschen Methode entsprechend der Benzoylverbindung zu erhalten aus dem Oxyhexanon und Azetylchlorid. Das Essigsäureanhydrid kam wegen seiner wasserabspaltenden Wirkung als Azetylierungsmittel nicht in Betracht. Ein Phenylurethan konnte aus Mangel an einem geeigneten Lösungsmittel für das Oxyhexanon nicht dargestellt werden.

Mit der OCH_3-Gruppe des Methoxyhexanons konnten wegen der allgemeinen Reaktionsträgheit der Äthergruppen nur Versuche angestellt werden, die zeigen sollten, mit welchen Mitteln sie wieder abgespalten werden konnte.

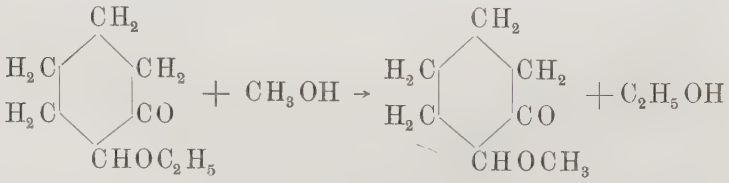
---

[1]) Kötz und Hesse, Diss. Jahrg. 1905 S. 26.

Manasse[1]) hatte beim Methoxycampher schon durch Schütteln mit konzentrierter Salzsäure die OH-Gruppe zurückerhalten. Beim Methoxyhexanon lagen, abgesehen von dem verschiedenen Bau des Moleküls, die Verhältnisse insofern anders, als das regenerierte Oxyhexanon unter der Einwirkung der Salzsäure Kondensationen irgend welcher Art eingehen konnte. Daraus erklärt es sich, daß nach dem Schütteln des Methoxyhexanons mit konzentrierter Salzsäure einerseits der Äther nicht wieder resultierte, daß aber auch andererseits das Oxyhexanon nicht isoliert werden konnte.

Der Versuch, dieses durch Behandlung des Methoxyhexanons mit Jodwasserstoff zu regenerieren, führte ebenfalls zu schmierigen Massen, aus denen es nicht zu isolieren war.

Eine besondere Eigenschaft zeigte die Äthoxygruppe. Erwärmte man nämlich eine Lösung von Äthoxyhexanon in Methylalkohol, so ging es plötzlich in das Methoxyhexanon über nach folgendem Schema:

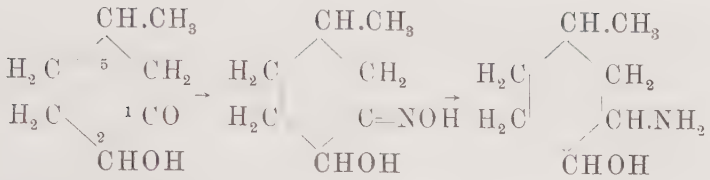


c) Verhalten der CO-Gruppe.

Besonderes Interesse beanspruchte das Oxim des Oxyhexanons und zwar dadurch, daß es in engster Beziehung stand zu einem Amidoalkohol, zu dem es durch Reduktion führen mußte. Kötz und Takens[2]) hatten entsprechende Versuche bereits mit dem 2 Oxy-5 Methyl-1 Hexanon ausgeführt:

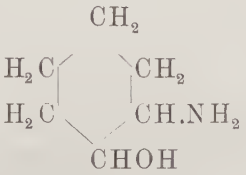
---

[1]) Ber. **35**, 3813.
[2]) Gött. Diss. 1910, S. 50/51.



Jedoch hatten sich ihnen derartige Schwierigkeiten, teils bei der Darstellung des Oxims, teils bei seiner Reduktion in den Weg gestellt, daß sie wegen der sehr schlechten Ausbeuten nur zu den einfachsten Derivaten der Amidobase gelangen konnten. So hatten sie den Harnstoff und die Benzoylverbindung erhalten.

Wegen der hohen Bedeutung, die eine Verbindung von der Konstitution:

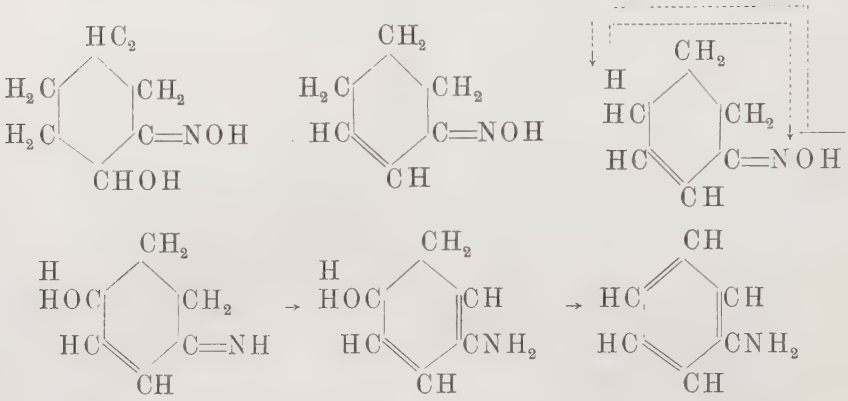


für die physiologische Chemie haben mußte, übertrug ich nun die Versuche von Kötz und Takens auch auf das gewöhnliche Oxyhexanon. Das Oxim dieses Ketols erhielt ich in ziemlich guter Ausbeute, die noch besser wurde, als ich anstatt der berechneten Menge freien Hydroxylamins die dreifache Menge anwandte. Bei dem Versuch jedoch, dieses Oxim zum Amid zu reduziereu, zeigte sich, daß nicht die erwartete Amidobase, sondern deren Zerfallsprodukte auftraten. Wahrscheinlich war auch die schlechte Ausbeute, die Kötz und Takens bei der entsprechenden Methylverbindung erhalten hatten, auf den teilweisen Zerfall des Oxims resp. Amids zurückzuführen.

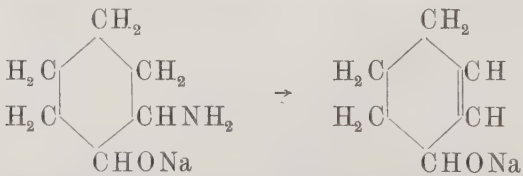
Ein Übergang des Oxims in Anilin, wie ihn Kötz und Grethe[1]) beim Oxim des Hexenons gezeigt haben,

[1]) Gött. Diss. 1910, S. 43.

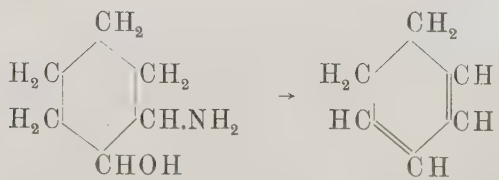
der nach folgendem Schema verlaufen sein würde, konnte hier nicht stattgefunden haben.



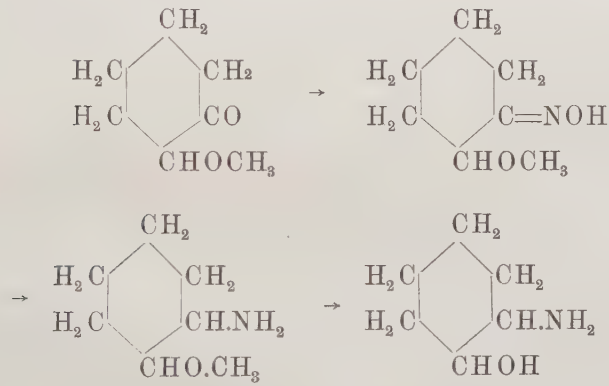
Denn einmal hätte das entstandene Anilin bei der Dampfdestillation mit überdestillieren müssen und zweitens ging aus dem Auftreten des Ammoniaks nach der Reduktion hervor, daß der Stickstoff aus dem Molekül herausgetreten war. Demnach war der Zerfall wahrscheinlich so erfolgt, daß die NH_2-Gruppe als Ammoniak abgespalten worden war und daß so das Natriumsalz des Tetrahydrophenols entstanden war.



Eine andere Möglichkeit bestand noch darin, daß auch die Hydroxylgruppe, und zwar als Wasser, abgespalten worden war.

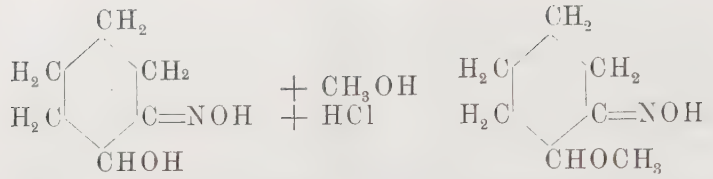


Es würde so das Dihydrobenzol vorgelegen haben Wegen der Gegenwart sehr großer Mengen von Alkohol und Natriumalkoholat gelang es nicht irgend ein Abbauprodukt im Rückstand nach der Dampfdestillation zu isolieren. Deshalb beschloß ich, das Oxim vom Methoxyhexanon darzustellen und dieses der Reduktion mit Natrium und Alkohol zu unterwerfen. Da hier die Hydroxylgruppe geschützt war, so hätte schrittweise gezeigt werden können, ob diese oder die Amidogruppe die Veranlassung zum Zerfall des Moleküls gegeben hätte. Gleichzeitig hätte ich hiermit eine Amidobase erhalten, aus der vielleicht das Amidohexanol durch Abspalten der OCH_3-Gruppe hätte erhalten werden können:

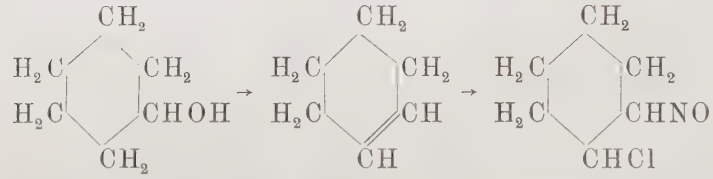


Aber wie schon oben beim Konstitutionsbeweis des Äthers erwähnt wurde, reagiert dieser in der Enolform. Sein Oxim auf direktem Wege zu gewinnen, erwies sich deshalb als aussichtslos. Es wurden verschiedene Methoden angewandt, von denen jedoch keine zum Ziel führte.

Auch der Versuch, in dem Oxim des Oxyhexanons die OH-Gruppe in derselben Weise wie beim Oxyhexanon selbst zu ätherifizieren und so zu dem gewünschten Oxim zu gelangen, schlug fehl.

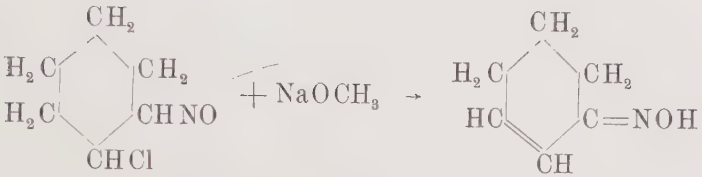


Mehr Aussicht auf Erfolg schien dagegen anfangs ein ganz anderer Weg zu bieten, nämlich der, der über das Nitrosochlorid des Cyklohexens führte. Aber auch hier entsprachen die Tatsachen nicht den Erwartungen. Das Nitrosochlorid des Cyklohexens ist von Wallach[1]) dargestellt worden und nach seiner Vorschrift wurde auch in vorliegendem Falle verfahren. Aus käuflichem Hexanol wurde mit geschmolzenem Zinkchlorid Wasser abgespalten und an das enstandene Cyklohexen Nitrosylchlorid angelagert.

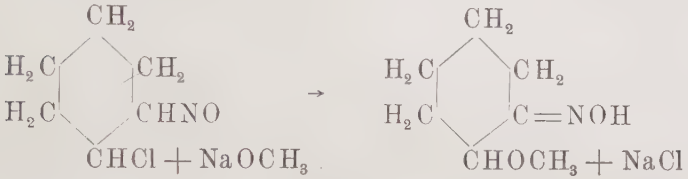


Wallach hatte den Versuch gemacht, aus dem so erhaltenen Nitrosochlorid Salzsäure abzuspalten, um zum Oxim eines ungesättigten Ketons, dem Hexenonoxim, zu gelangen. Zu dem Zweck hatte er das Nitrosochlorid mit verdünnter Natriummethylatlösung erhitzt. Dabei hatte sich jedoch gezeigt, daß das Chlor in diesem Falle nicht zur Salzsäureabspaltung neigte. Da nun ebenfalls Wallach in anderen ähnlichen Fällen, z. B. auch bei dem Orthomethylhexennitrosochlorid, beobachtet hatte, daß das Chlor auch durch OCH_3 ersetzt werden konnte, so schien dieses auch beim vorliegenden Nitrosochlorid sehr wahrscheinlich zu sein. Danach mußte also erwartet werden, daß, da die Reaktion nicht wie gewöhnlich, in der nebenstehend skizzierten Richtung verlief:

[1]) Ann. 343 S. 49.



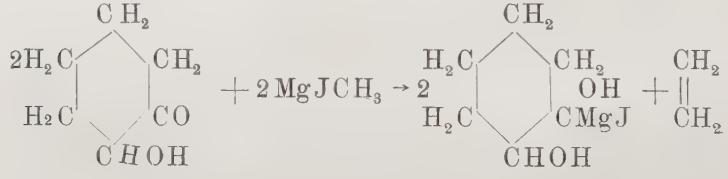
sie folgendermaßen verlaufen mußte:

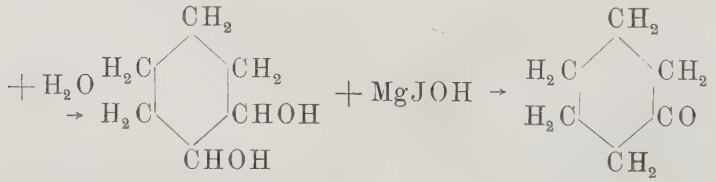


So wäre das Oxim des Methoxyhexanons entstanden. Es zeigte sich jedoch bei der praktischen Durchführung des Versuchs, daß, wenn man nach der gewöhnlich üblichen Methode verfuhr, hierbei kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte. Damit ist hier jedoch der Gedanke, auf diesem Wege zu dem Oxim zu gelangen, keineswegs aufgegeben. Aber da es in der vorliegenden Arbeit zu weit geführt haben würde, wenn auf die Bedingungen näher eingegangen worden wäre, die für die praktische Durchführung des Versuchs besonders günstig gewesen wären, so knüpfen an diese Versuche Untersuchungen von Kötz und Wunstorf an, die zur Zeit eine spezielle Arbeit über Oxime ausführen. Mir kam es nur darauf an, die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe des Methoxyhexanons zu studieren und die Eigenschaften der eventuell entstandenen Derivate zu untersuchen. Aus der letzteren Erwägung glaubte ich aber keine Methode außer Acht lassen zu dürfen, die zu einem Derivat führen konnte. — Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, war das Verhalten des Oxyhexanons gegen Semicarbazid und gegen Organomagnesiumverbindungen schon früher untersucht worden. Das Semicarbazon war schwer zugänglich. Bouveault

und Chereau[1]) geben als Schmelzpunkt 165° an. Ich mußte hier eine Abweichung konstatieren, denn das Semicarbazon, das ich erhielt, zeigte überhaupt keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Es zersetzte sich, und der Rest war bei 238° geschmolzen. Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, daß Bouveault und Chereau das Semicarbazon des Hexanons selbst, das bei 166/67° schmilzt, in Händen gehabt haben.

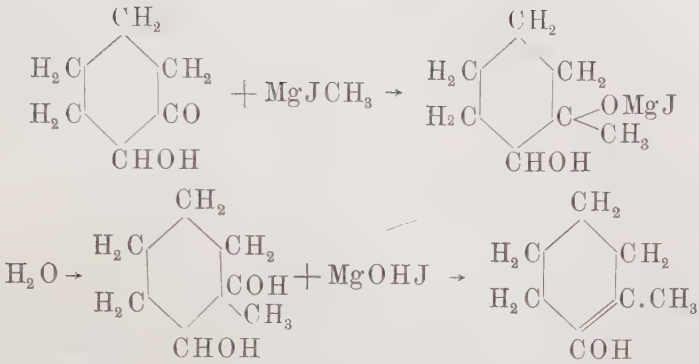
Die Grignardreaktion haben Kötz und Anger[2]) auf das Oxyhexanon angewandt. Auch hier zeigte sich, daß die CO-Gruppe nur schwer in Reaktion zu bringen war. Außerdem nahm der Prozeß einen ganz ungewöhnlichen Verlauf. Statt des erwarteten Glykols, das durch Wasserabspaltung wohl sofort in einen ungesättigten Alkohol übergegangen wäre, erhielten sie Hexanon zurück, was sie folgendermaßen erklären:





Dieses Hexanon trat jedoch in so geringer Ausbeute auf, daß die Reaktion wohl als Nebenreaktion zu betrachten ist. Die eigentliche Grignardreaktion hätte dagegen folgenden Verlauf nehmen müssen:

[1]) Compt. rend. **142**, 1086.
[2]) Gött. Diss. S. 76.



Während nun im Oxyhexanon schon die Reaktionen der CO-Gruppe sehr erschwert zu sein schienen, zeigte die CO-Gruppe des Methoxyhexanons überhaupt keine Ketonreaktionen mehr. Daß ein Oxim aus dem Keton und Hydroxylamin hier nicht mehr erhalten werden konnte, ist bereits gesagt worden. Es blieb ebenso ein Semicarbazon aus, und nach Grignard konnte ebenfalls keine Reaktion erzielt werden. Aus diesen negativen Resultaten wurde oben die Enolform für das Methoxyhexanon abgeleitet.

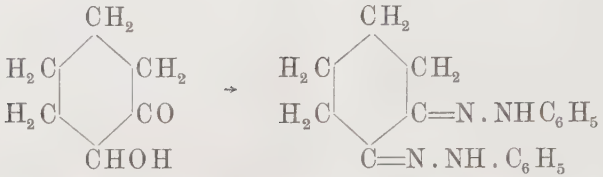
Führt man die Reaktionsträgheit des Karbonyls im Oxyhexanon auf die benachbarte OH-Gruppe zurück, so muß man hier konstatieren, daß die OCH_3-Gruppe als Substituent in der Orthostellung ein gänzliches Ausbleiben der Ketonreaktionen des Karbonyls bewirkt. Während also die durch die Karbonylgruppe induzierte Methylengruppe im gleichen Sinne von Hydroxyl und Methoxyl beeinflußt wurde, machte sich bei der Karbonylgruppe selbst ein gesteigerter Einfluß der Methoxygruppe gegenüber der Hydroxylgruppe bemerkbar.

d) Reaktionen der CO- und CHOH- resp. der CO- und $CHOCH_3$-Gruppe.

Wie Kötz und Takens[1]) gefunden hatten, gab Phenylhydrazin im Überschuß mit Oxyhexanon

[1]) Gött. Diss. 1910, 29.

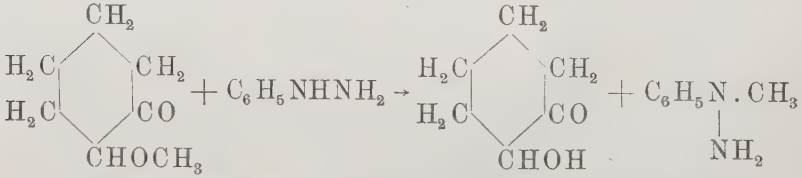
ein Osazon. Das Oxyhexanon reagierte also wie eine Ketose.



Es wäre zu erwarten gewesen, daß das Methoxyhexanon mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon gegeben hätte. Ein Osazon schien wegen der benachbarten OCH_3-Gruppe ausgeschlossen zu sein. Es ergab sich jedoch das überraschende Resultat, daß trotz der OCH_3-Gruppe ein Osazon entstand und zwar dasselbe Osazon wie beim Oxyhexanon.

Wegen dieses eigentümlichen Verhaltens der Methoxygruppe gegen das Phenylhydrazin wurde hier auch das Äthoxyhexanon zum Vergleiche herangezogen und dieses ebenfalls in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt. Der Versuch führte auch hier wieder zu dem Osazon des Oxyhexanons.

Der Übergang des Methoxyhexanons in das Osazon des Oxyhexanons läßt sich so erklären, daß zunächst das Methoxyhexanon in das Oxyhexanon zurückverwandelt wird und daß dieses dann weiter wie oben das Osazon gibt:



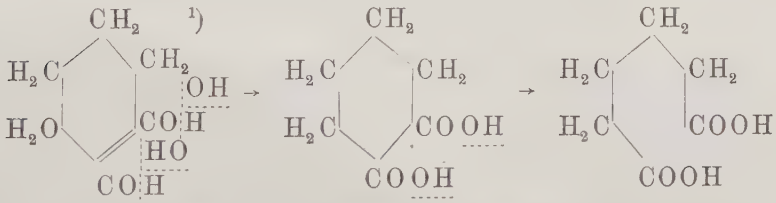
Diese Wirkung des Phenylhydrazins beruht wahrscheinlich darauf, daß sein Imidowasserstoff durch Alkyl ersetzt werden kann. Während die Versuche, das Oxyhexanon selbst aus seinem Äther zu regenerieren, wie oben gezeigt wurde, scheiterten, bot das Phenylhydrazin dadurch ein

gutes Mittel, zu zeigen, daß sich in der Tat das Oxyhexanon aus seinem Äther zurückbilden konnte, daß es das frei gewordene Oxyhexanon sofort in ein kristallinisches Derivat, das Osazon, überführte.

Unter dem Gesichtspunkte, daß CO- und CHOH-, resp. $CHOCH_3$-Gruppe bei der Reaktion gleichzeitig angegriffen werden, müssen vor allem die Oxydationen des Oxyhexanons und seines Äthers mit Permanganat behandelt werden.

Als allgemeiner Unterschied war zu bemerken, daß die Oxydation beim Oxyhexanon sehr viel glatter und leichter verlief als beim Methoxyhexanon, daß also die OCH_3-Gruppe auf die Oxydation hemmend wirkte, eine Erscheinung, die wiederum mit dem Einfluß der OCH_3-Gruppe auf die Reaktionen der CO-Gruppe im Einklang stand. Wie dort die Reaktionen bei der Karbonylgruppe allein durch die OCH_3-Gruppe stärker eingeschränkt wurden als durch die OH-Gruppe, so trat hier, wo die CO-Gruppe mit diesen Gruppen zusammen in Reaktion trat, dieselbe Wirkung zu Tage.

Daß bei der Oxydation des Oxyhexanons Adipinsäure entstand, war von vornherein zu erwarten. Sie verlief nach dem folgenden Schema:

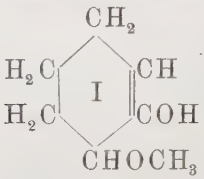


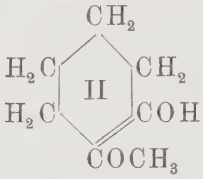
Interessant ist indessen die Tatsache, daß man hier wahrscheinlich als Zwischenprodukt das α-Diketon anzunehmen hat.

Anders lagen die Verhältnisse beim Methoxyhexanon. Hier konnte man nicht von vornherein behaupten, welche Säure entstehen mußte. Wie schon beim Konstitutions-

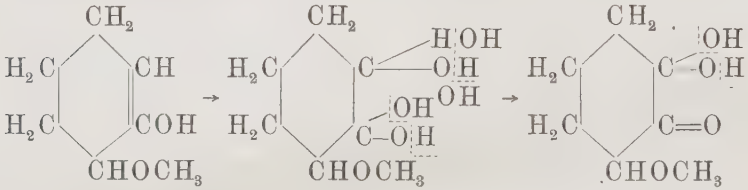
[1]) Enolform läßt eine einfachere Erklärung zu als die Ketoform.

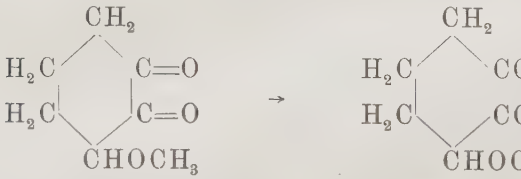
beweis des Äthers angedeutet wurde, konnte diesem, wenn man die Enolform voraussetzte, zwei Formeln zukommen, wie die nebenstehenden Formelbilder veranschaulichen:



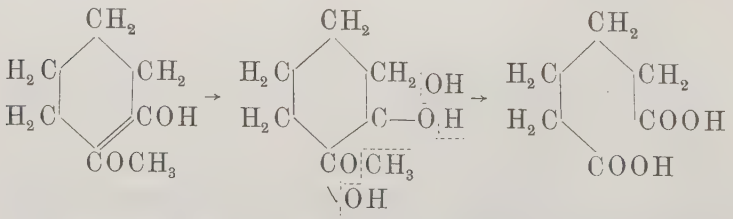


Die Oxydation mit Permanganat konnte hierüber Aufschluß geben, da sie immer die Kohlenstoffatome, die doppelt gebunden sind, angreift. Es mußte demnach, wenn Formel I die richtige war, die α-Methoxyadipinsäure entstehen.





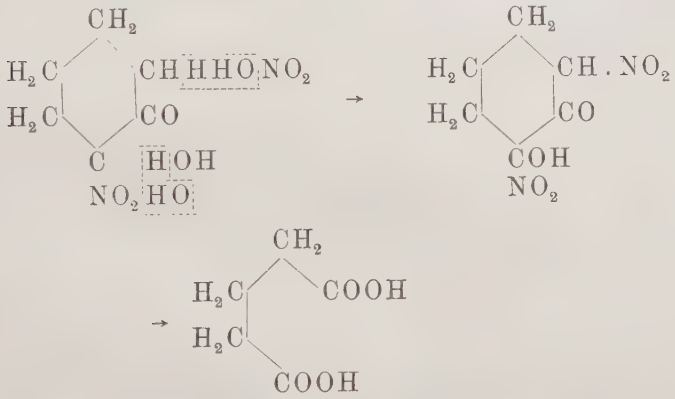
In Wirklichkeit enstand jedoch nicht diese Säure, sondern die Adipinsäure selbst, was nur die Formel II zu erklären vermag:



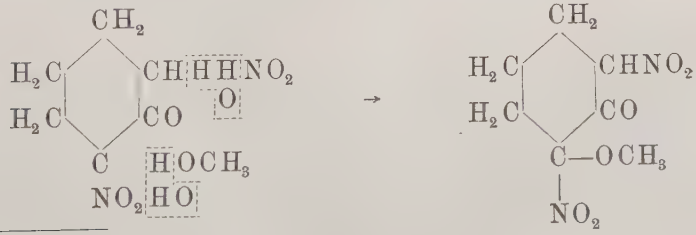
Auch bei dieser Oxydation muß man vorübergehend das Vorhandensein eines α-Diketons annehmen.

e) Reaktionen, bei denen die drei Gruppen zusammen angegriffen werden: Oxydationen des Oxyhexanons und des Methoxyhexanons durch Salpetersäure.

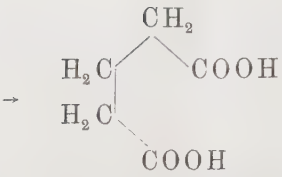
Ein Fall, wo $CO + CHOH + CH_2$ resp. $CO + CHOCH_3 + CH_2$-Gruppe bei der Reaktion beteiligt waren, wurde durch die Oxydation des Oxyhexanons und des Äthers durch Salpetersäure geboten. Hierbei wurde unter Sprengung des Ringes ein C-Atom aus diesem herausgeworfen, sodaß die um ein Kohlenstoffatom ärmere Glutarsäure entstand. Legt man diesem Vorgang die Erklärung, die Nametkin[1]) vor einiger Zeit für die Oxydation von Grenzkohlenwasserstoffen durch Salpetersäure gegeben hat, zu Grunde, so hat man sich den Übergang von Oxyhexanon in Glutarsäure folgendermassen vorzustellen:



Und der Übergang des Äthers in Glutarsäure verlief entsprechend dann folgendermassen:



[1]) Ber. **42** 1372.



Hierbei wurden die Eintrittsstellen für die Nitrogruppen, scheinbar durch die Konzentration der Salpetersäure festgelegt, in der Weise, daß sie mit zunehmender Konzentration sich mit dem sauerstofftragenden Kohlenstoffatom entfernten. Denn während im vorliegenden Falle die Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,22 Glutarsäure lieferte, erhielten Bouveault und Chereau[1]) bei der Oxydation des Oxyhexanons mit konzentrierter Salpetersäure ein Gemisch von Oxal- und Bernsteinsäure.

[1]) Compt. rend. **142**, 1086.

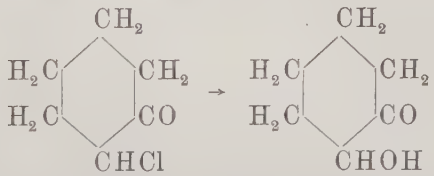
Experimenteller Teil.

Kapitel I.

Darstellung des α-Chlorhexanons aus dem Hexanon.

In eine Mischung von 50 g käuflichem Cyklohexanon mit 50 ccm Wasser, in dem 25 g geschlemmtes Calciumkarbonat suspendiert waren, wurde ein Chlorstrom geleitet, bis alles Karbonat verschwunden war. Der Chlorstrom wurde so eingestellt, daß der Kolbeninhalt immer eine Temperatur von 30—40° behielt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Chlorhexanon im Scheidetrichter abgehoben, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, und das Chlorhexanon, nachdem der Äther abdestilliert worden war, im Vakuum destilliert. Für die weitere Verarbeitung zu Oxyhexanon konnte es innerhalb 20° aufgefangen werden (10 mm 80—100°).

Darstellung des α-Oxyhexanons aus dem Chlorhexanon.



50 g frisch destilliertes Chlorhexanon wurden mit einer Lösung von 150 g Pottasche in 250 ccm Wasser auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach 4—5 stündigem Schütteln begann das Oel allmählich fest zu werden und nach weiterem Schütteln von 1—2 Stunden ballte es sich zu kleinen

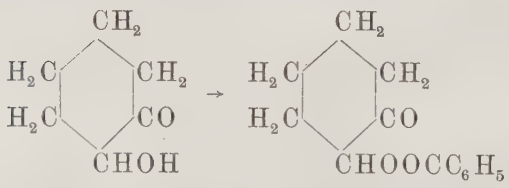
Kügelchen zusammen, die auf Ton getrocknet und durch Lösen in heißem Aethylalkohol von anhaftenden Kalisalzen befreit wurden. Der Schmelzpunkt des nochmal umkristallisierten Produktes lag bei 98°. Aus 50 g Chlorhexanon wurden so 21 g Oxyhexanon gewonnen gleich 50% der Theorie.

Es ist bei dieser Darstellungsmethode des Oxyhexanons darauf zu achten, daß das Chlorhexanon kein Hexanon mehr enthält, da dadurch die Reaktion beträchlich verzögert wird. So mußte das Chlorhexanon, das innerhalb weiter Grenzen aufgefangen war, länger als 2 Tage geschüttelt werden, bis es in das feste Oxyhexanon übergegangen war, und bei Gegenwart sehr großer Mengen Hexanons blieb die Ausscheidung des Oxyhexanons überhaupt ganz aus.

Analyse: 0,1852 g Substanz gaben 0,4279 g CO_2 und 0,1447 g H_2O.

Berechnet auf $C_6H_{10}O_2$	Gefunden:
C 63,2	63,02.
H 8,8	8,74.

Die Benzoylverbindung des Oxyhexanons.

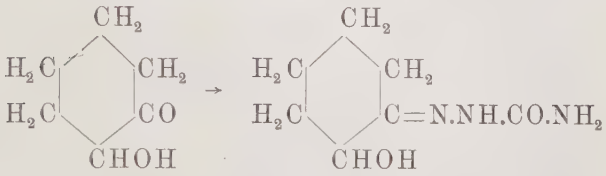


2 g Oxyhexanon wurden in 10 g Pyridin, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt waren, gelöst, und dieser Lösung wurde die berechnete Menge Benzoylchlorid zugegeben. Nach eintägigem Stehen hatten sich sehr schöne Kristalle ausgeschieden, die, nachdem sie durch Waschen mit 30%iger Essigsäure von Pyridin gereinigt waren, aus Ligroin umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 122—23°.

Analyse: 0,0877 g Substanz gaben 0,2293 g CO_2 und 0,0503 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$	Gefunden:
C: 71,5	71,31.
H: 6,4	6,41.

Das Semicarbazon des Oxyhexanons.

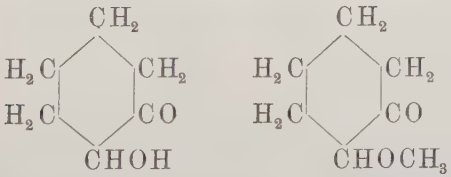


Das Semicarbazon wurde in der üblichen Weise angesetzt. Erst nach sehr langem Stehen und nach wiederholtem tropfenweisem Zusetzen von Wasser schied es sich aus. Aus Methylalkohol umkristallisiert, lag der Schmelzpunkt bei 238° (unscharf unter Zersetzung).

Analyse: 0,1246 g Substanz gaben 0,2233 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.

Berechnet auf $C_7H_{13}O_2N_3$	Gefunden:
C: 49,1	48,88.
H: 7,6	7,39.

Darstellung des Methyläthers des Oxyhexanons.



In 20 g wasserfreien Methylalkohol, der durch Destillieren über Natrium vorher getrocknet war, wurden 1,4 g Salzsäuregas eingeleitet und hierauf in die Lösung 10 g trockenes Oxyhexanon eingetragen. Durch vorsichtiges Erwärmen

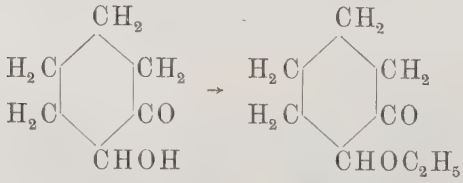
wurde es allmählich in Lösung gebracht, nachdem es vorher zu einem dicken Kristallbrei erstarrt war. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei gelb bis gelbbraun. Schon beim Erkalten schieden sich feine Kristalle aus, die durch zweistündiges Stehenlassen beträchtlich vermehrt wurden. Sie wurden abfiltriert durch Waschen mit wenig kaltem Methylalkohol von HCl befreit und hierauf aus heißem Methylalkohol umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 162°.

Bei der Darstellung ist einmal darauf zu achten, daß man beim Auflösen des Oxyhexanons nicht zu stark erwärmt, da dadurch die HCl vertrieben wird und die Ausscheidung von Kristallen ausbleibt, dann aber darauf, daß nach der Reaktion die HCl vollständig entfernt wird, da sie sonst Wasser anzieht und zum Verschmieren der Kristallmasse Veranlassung gibt. Ausbeute an reinem Produkt: 10 g Oxyhexanon gaben 6 g Äther gleich 54 % der Theorie.

Analyse: 0,1743 g Substanz gaben 0,4190 g CO_2 und 0,1446 g H_2O.

Berechnet auf $C_7H_{12}O_2$	Gefunden:
C: 65,6	65,56.
H: 9,37	9,28.

Darstellung des Äthyläthers des Oxyhexanons.

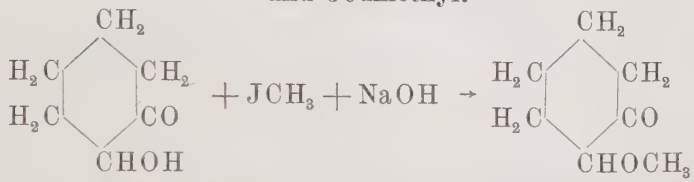


In der entsprechenden Weise wie das Methoxyhexanon wurde auch das Äthoxyhexanon aus wasserfreiem Äthylalkohol mit einem Salzsäuregehalt von 7 % und Oxyhexanon erhalten. Es kristallisierte in schönen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 137° lag.

Analyse: 0,1630 g Substanz gaben 0,4035 g CO_2 und 0,1422 g H_2O.

Berechnet auf $C_8H_{14}O_2$	Gefunden:
C: 67,6	67,53.
H: 9,8	9,76.

Darstellung des Methoxyhexanons aus Oxyhexanon und Jodmethyl.



Das Methoxyhexanon konnte noch auf anderem Wege erhalten werden. Es wurden 5 g Oxyhexanon in Natronlauge gelöst und zunächst einige Tropfen Jodmethyl (frisch destilliert) zugesetzt. Die Lösung wurde hierauf bis zum Verschwinden des Jodmethyls geschüttelt. Dann wurde der übrige Teil des berechneten Jodmethyls hinzugefügt (im ganzen 5 g). Die Lösung wurde verschlossen stehen gelassen und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Nach 14tätigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und die abgeschiedenen Kristallnädelchen auf Ton getrocknet. Sie schmolzen nach 2maligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 162°.

Analyse: 0,1395 g Substanz gaben 0,3361 g CO_2 und 0,1174 g H_2O.

Berechnet auf $C_7H_{12}O_2$	Gefunden:
C: 65,6	65,71.
H: 9,37	9,414.

Kapitel II.

a) Versuch das Oxyhexanon mit Benzaldehyd zu kondensieren.

2 g Oxyhexanon wurden in Äthylalkohol gelöst und dieser Lösung wurde die berechnete Menge Benzaldehyd zugesetzt (1,8 g). Als Kondensationsmittel wurden einige

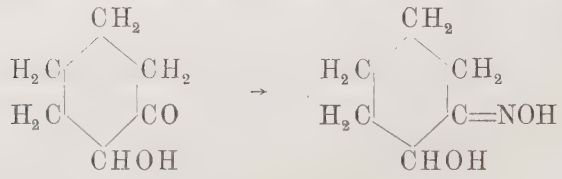
Tropfen Natronlauge zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich gelb, aber ein Kondensationsprodukt konnte nicht erhalten werden. Es schieden sich am Boden allerdings Spuren eines amorphen Pulvers aus, das sich aber bei näherer Untersuchung als Natriumbenzoat erwies.

Derselbe Versuch versagte, als statt Benzaldehyd Zimtaldehyd genommen wurde.

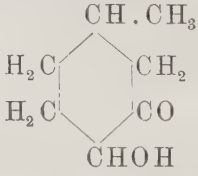
b) Die Darstellung der Benzoylverbindung des Oxyhexanons

ist oben bereits beschrieben worden.

c) Darstellung des Oxims vom Oxyhexanon.



Wie das Semicarbazon, so konnte auch das Oxim nur sehr schwer erhalten werden. Nach mehreren erfolglosen Versuchen erwies sich die Methode als die beste, nach der Kötz und Takens[1]) das Oxim vom 5 Methyl-2 Oxy- 1-Hexanon erhielten. Sie wurde nur in der



Weise umgeändert, daß anstatt der berechneten Menge freien Hydroxylamins die dreifache Menge zugesetzt wurde. — Es wurden 8 g Oxyhexanon in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und dieser Lösung unter Kühlen tropfenweise eine methylalkoholische Lösung freien Hydroxylamins zugegeben, die erhalten war aus 15 g salzsaurem NH_2OH und 5 g Natrium beides in möglichst wenig Methylalkohol

[1]) Gött. Diss. 1910 S. 50.

gelöst. Das Gemisch wurde 14 Tage stehen gelassen und hierauf der Methylalkohol im Vakuum abgedunstet. Es blieben schöne Kristalle zurück, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol bei 102—3° schmolzen. Es wurden aus 8 g Oxyhexanon 8 g Oxim erhalten, was 89 % der theoretischen Ausbeute bedeutet.

Analyse: 0,1643 g Substanz gaben 0,3370 g CO_2 und 0,1265 g H_2O.

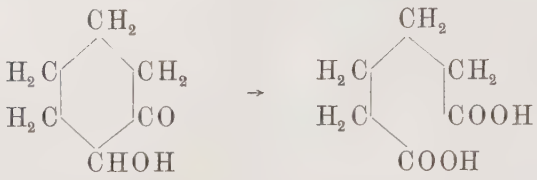
0,2729 g Substanz gaben bei 13° und 756 mm Druck 25,9 ccm N.

Berechnet auf $C_6H_{11}O_2N$	Gefunden:
C: 55,8	55,94
H: 8,5	8;61
N: 10,9	11,15

Versuch, das Oxim zum Amidoalkohol zu reduzieren.

4 g Oxim wurden in 70 ccm Alkohol gelöst, der vorher durch Destillieren über metallischem Natrium getrocknet war. In die siedende Lösung wurden 12 g Na und allmählich noch 175 ccm Alkohol gegeben. Um einen Verlust an der flüchtigen Base zu vermeiden, wurde der Kühler mit einem Wallachschen Aufsatz versehen, der mit konzentrierter HCl beschickt war. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasserdampf destilliert und unter HCl aufgefangen. Das Destillat wurde zusammen mit dem Inhalt des Wallachschen Aufsatzes eingedampft. Es blieb eine braungefärbte Masse zurück, die nach dem Trocknen auf Ton gelbe Farbe annahm. Es gelang jedoch nicht, eine Base von der erwarteten Zusammensetzung zu isolieren, vielmehr erwies sich der größte Teil des Rückstandes als Ammoniumchlorid, ein Zeichen dafür, daß bei der Reduktion das Molekül unter Ammoniakabspaltung zerfallen war. Aus dem Rückstand nach der Dampfdestillation etwas zu isolieren, scheiterte an der Gegenwart der großen Natriumalkoholatmenge. Es wurde noch der Versuch gemacht, über den Harnstoff Spuren einer Base zu isolieren, was jedoch ebenfalls nicht gelang.

d) Oxydation des Oxyhexanons mit Permanganat zu Adipinsäure.



5 g Oxyhexanon wurden in Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 5 g $KMnO_4$ in 500 ccm Wasser geschüttelt (berechnet auf 3 Mol. Oxyhexanon 2 Mol. $KMnO_4$). Schon nach kurzer Zeit trat vollständige Entfärbung ein. Die Lösung wurde von dem abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und unter Einleiten von CO_2 zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt war, mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers Kristalle vom Schmelzpunkt 144°, der nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser auf 147—148° [1]) stieg.

Analyse: 0,1425 g Substanz gaben 0,2572 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

Berechnet auf $C_6H_{10}O_4$	Gefunden:
C: 49,3	42,23
H: 6,9	6,87

e) Oxydation des Oxyhexanons mit Salpetersäure zu Glutarsäure.

[1]) Smp. nach Beilstein 148/148.5°

7 g Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,22 wurden in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt, und, nachdem die Heizquelle fortgenommen war, wurden 2 g Oxyhexanon in die Säure eingetragen. Nachdem alles gelöst war, wurde noch kurze Zeit erwärmt, um die nitrosen Gase zu vertreiben. Die Flüssigkeit wurde über Nacht über H_2SO_4 im Exsikkator stehen gelassen. Am anderen Tage hatten sich schöne tafelförmige Kristalle ausgeschieden, die bei 91° schmolzen. Sie waren leicht in Äther, Alkohol und Wasser löslich. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser lag der Smp. bei 95/96° (Glutarsäure Smp. nach Beilstein 97/97,5°).

Analyse: 0,1427 g Substanz gaben 0,2384 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.

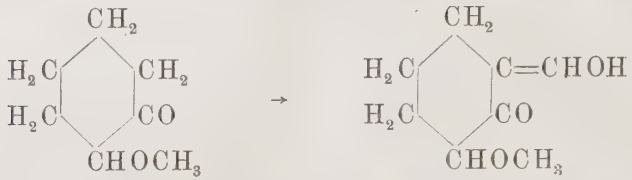
Berechnet auf $C_5H_8O_4$	Gefunden:
C: 45,4	45,56
H: 6,1	6,22

Kapitel III.

a) Versuch, das Methoxyhexanon mit Aldehyden zu kondensieren.

Entsprechend wie beim Oxyhexanon wurde auch beim Methoxyhexanon eine Kondensation mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd versucht. Es wurden jedesmal 2 g Methoxyhexanon in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge des betreffenden Aldehyds versetzt. Als Kondensationsmittel wurden wieder einige Tropfen Natronlauge zugegeben. Die Flüssigkeiten färbten sich jedesmal gelb bis gelbrot, aber ein Kondensationsprodukt wurde nicht erhalten. Es hatten sich auch hier wieder am Boden des Gefäßes Spuren der Salze der betreffenden Säure gebildet, die nach der Cannizaroschen Reaktion aus den Aldehyden entstanden waren.

Die Oxymethylenverbindung des Methoxyhexanons.



2 g des Methoxyhexanons wurden in Äther gelöst und der Lösung 2 g Amylformiat zugegeben. In diese Lösung wurden 0,4 g Na, das in kleine Stückchen geschnitten war, eingetragen. Es bildete sich zunächst eine Trübung und schließlich ein gelbbrauner Niederschlag, der über Nacht stehen gelassen wurde. Am anderen Tage wurde er mit Wasser versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Es bildeten sich zwei deutlich getrennte Flüssigkeitsschichten. Außerdem fanden sich am Boden einige unangegriffen gebliebene Kristalle von Methoxyhexanon. Die ätherische Schicht wurde abgelassen und die untere dunkelrot gefärbte Schicht, die das Natriumsalz des Oxymethylens in Lösung enthielt, noch einmal ausgeäthert. Hierauf wurde die wässrige Lösung mit 30 %iger Essigsäure versetzt und das nun freigewordene Oxymethylen fünfmal mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum von 11 mm destilliert. Es siedete nicht sehr einheitlich. Die zwischen 98—100° aufgefangene Fraktion wurde einer Analyse unterworfen.

Analyse: 0,1476 g Substanz gaben 0,3317 g CO_2 und 0,1007 g H_2O.

Berechnet auf $C_8H_{12}O_3$	Gefunden:
C: 61,5	61,29
H: 7,7	7,63.

Das Oxymethylen ist eine farblose Flüssigkeit von intensivem, etwas stechendem Geruch. An der Luft ist es flüchtig.

Das Semicarbazon des Oxymethylens.

Das Semicarbazon schied sich erst nach längerem Stehen in braunen Flocken aus, die aus Methylalkohol umkristallisiert bei 212—215° unter Zersetzung schmolzen. Der Rest schmolz einheitlich bei 218°. Wegen Mangels an Material und der Schwierigkeit, es zu erhalten, konnte nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden.

Analyse: 0,1189 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm Druck 21,8 ccm N.

Berechnet auf $C_9H_{15}O_3N_3$	Gefunden:
N: 19,7	20,1.

Kondensation des Methoxyhexanons mit Oxalester.

5 g Methoxyhexanon wurden in Methylalkohol, dem 4,5 g oxalsaures Äthyl zugesetzt waren, gelöst. Die Lösung wurde in eine gekühlte Lösung von 1 g Na in 15 ccm Methylalkohol gegeben, und diese Mischung über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Das gebildete Natriumsalz wurde am anderen Tage durch konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlen zersetzt und die Lösung hierauf mit Wasser verdünnt. Dann wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und das zurückbleibende Öl unter gewönlichem Druck ebenfalls destilliert. Die zwischen 110 und 140° übergehende Fraktion erstarrte in der Vorlage zu einer festen weißen Masse, die auch durch Umkristallisieren aus Alkohol nicht kristallinisch zu erhalten war. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 51°. Die Analyse stimmte auf obenstehendes Triketon.

Analyse: 0,1954 g Substanz gaben 0,4206 g CO_2 und 0,0960 g H_2O.

Berechnet auf $C_9H_{10}O_4$	Gefunden:
C: 59,31	58,71
H: 5,5	5,5

b) Versuche, aus dem Methoxyhexanon das Oxyhexanon zurückzugewinnen.

1. mit konz. HCl.
2. mit HJ.
3. mit alkoholischem Kali.

Versuche mit HCl.

2 g Methoxyhexanon wurden mit 20 g konzentrierter HCl 2 Stunden geschüttelt. Das Methoxyhexanon ging in Lösung. Diese wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt. Nach dem Neutralisieren mit krist. Soda fiel jedoch das Oxyhexanon nicht aus. Die Lösung wurde darauf zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb eine schmierige Masse zurück, aus der weder das Oxyhexanon noch das Ausgangsmaterial isoliert werden konnte.

Versuche mit Jodwasserstoff.

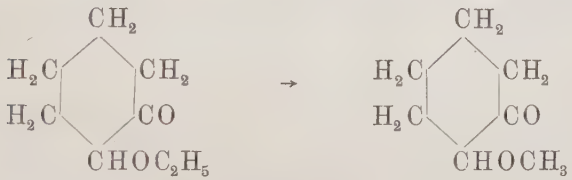
2 g Methoxyhexanon wurden in Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,37 gelöst und 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Lösung wurde mit wenig SO_2 entfärbt und mit Wasser versetzt. Es bildete sich zwar eine Trübung, aber das Oxyhexanon fiel nicht aus. Derselbe Versuch wurde noch unter Erwärmen bis zum Sieden wiederholt. Aber auch hier war das Oxyhexanon nicht zu fassen.

Versuche mit alkoholischem Kali.

1 g Methoxyhexanon wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung die $1^1/_2$ fache Menge

des berechneten Kalis in möglichst wenig Wasser gelöst gegeben. Es schieden sich sofort Kristalle aus, die sich jedoch wieder als Methoxyhexanon erwiesen. Hierauf wurde am Rückflußkühler erwärmt, wobei die Kristalle wieder in Lösung gingen. Nach 2 stündigem Erhitzen wurde unterbrochen, und beim Abkühlen schieden sich wiederum die Kristalle des unveränderten Methoxyhexanons aus. Ein weiteres Erhitzen von nochmal 2 Stunden erwies sich ebenfalls als erfolglos.

Überführung des Äthoxy- in das Methoxyhexanon.



Beim Erwärmen einer Lösung von Äthoxyhexanon in Methylalkohol erstarrte plötzlich die Lösung. Nach weiterem Erwärmen ging der Kristallbrei wieder in Lösung, und nach dem Abkühlen schieden sich nadelförmige Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 162° schmolzen. Die Analyse ergab, daß das Methoxyhexanon entstanden war.

Analyse: 0,1478 g Substanz gaben 0,35550 g CO_2 und 0,1243 g H_2O.

Berechnet auf $C_7H_{12}O_2$	Gefunden:
C: 65,6	65,51
H: 9,37	9,41

c) Versuch, das Semicarbazon des Methoxyhexanons darzustellen.

Das Semicarbazon des Methoxyhexanons konnte nicht erhalten werden. Die methylalkoholische Lösung des Ketons wurde mehrere Wochen mit einer Lösung von

Semicarbazid stehen gelassen. Als schließlich von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zugesetzt wurden, fiel das unveränderte Methoxyhexanon wieder aus, das an seinem Schmelzpunkt erkannt wurde.

Versuche, zum Oxim des Methoxyhexanons zu gelangen.

Um das Oxim des Oxyhexanons darzustellen, wurden 5 verschiedene Wege eingeschlagen.

1. Versuch, aus salzsaurem Hydroxylamin Natriumalkoholat und Oxyhexanon durch Stehenlassen in der Kälte das Oxim zu erhalten.

2. Versuch in stark alkalischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin in der Wärme.

3. In essigsaurer Lösung.

4. Durch Ätherifizieren der OH-Gruppe beim Oxim des Oxyhexanons.

5. Versuch über das Nitrosochlorid des Cyklohexens zum Oxim zu gelangen.

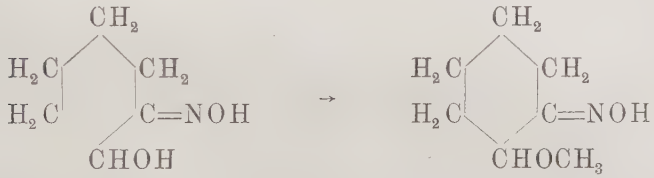
1. 2 g Methoxyhexanon wurden in Methylalkohol gelöst, und in diese Lösung wurde eine Lösung von 1,5 g freien Hydroxylamins in Methylalkohol gegeben, die erhalten war aus 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g Natrium. Die Lösung blieb einige Zeit stehen. Schon nach einigen Tagen hatte sich ein Teil des Ausgangsmaterials wieder ausgeschieden. Es wurde abfiltriert und das Filtrat noch etwas mit Methylalkohol verdünnt. Aber auch auf diese Weise konnte kein Oxim erhalten werden. Es wurde nach mehrtägigem Stehen ein Teil der Lösung auf Eis gegossen, ein anderer Teil im Vakuum eingeengt. In beiden Fällen fiel das unveränderte Methoxyhexanon vom Smp. 162° wieder aus.

2. Auch in der Hitze blieb das Methoxyhexanon von Hydroxylamin unangegriffen. 2 g des Ketons wurden in feingepulvertem Zustand mit 20 g Natronlauge und 3 g salzsaurem Hydroxylamin, in möglichst wenig Wasser

gelöst, 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Nach Ablauf je einer Stunde wurde unterbrochen, und eine Probe ließ jedesmal am Smp. das noch unveränderte Methoxyhexanon erkennen.

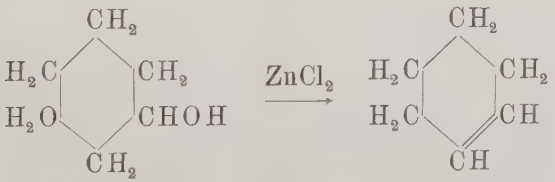
3. 2 g Methoxyhexanon wurden in Eisessig gelöst und hierauf mit einer Lösung von 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 3 g Natriumacetat, in möglichst wenig Wasser gelöst, versetzt. Das Flüssigkeitsgemisch wurde zunächst einige Tage in der Kälte stehen gelassen und dann, als sich bis dahin nichts ausgeschieden hatte und beim Verdünnen mit Eiswasser das Methoxyhexanon wieder ausfiel, ebenfalls 4 Stunden zum Sieden erhitzt unter denselben Bedingungen wie vorher. Jedesmal fiel beim Verdünnen mit Eiswasser das unveränderte Methoxyhexanon wieder aus.

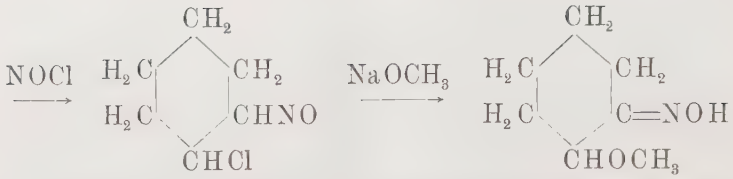
4. Ein Versuch, aus dem Oxim des Oxyhexanons in derselben Weise wie das Methoxyhexanon aus dem Oxyhexanon



auch das Oxim des Methoxyhexanons durch Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure zu erhalten, führte nicht zum Ziel.

5. Schließlich wurde versucht, auf indirektem Wege zum Oxim zu gelangen. Folgende Formelbilder mögen den Weg erläutern:





Aus käuflichem Hexanon wurde durch Wasserabspaltung mit Zinkchlorid das Cyklohexen dargestellt und aus diesem nach der Wallachschen[1]) Methode das Nitrosochlorid gewonnen.

1,2 g des Nitrosochlorids wurden in eine Lösung von 0,2 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol eingetragen und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion (1¼ Stunden) erwärmt. Hierauf wurde vom abgeschiedenen Niederschlag abfiltriert. Dieser konnte als Natriumchlorid charakterisiert werden. Das Filtrat wurde im Vakuum von Methylalkohol befreit. Es blieb eine klebrige Masse zurück, die über H_2SO_4 im Exsikkator getrocknet wurde. Als so kein festes Produkt erhalten werden konnte, wurde das erwartete Oxim mit Äther aufgenommen und in die ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Es entstand im Anfang eine Trübung, die alsbald wieder verschwand. Ein salzs. Oxim war nicht zu fassen.

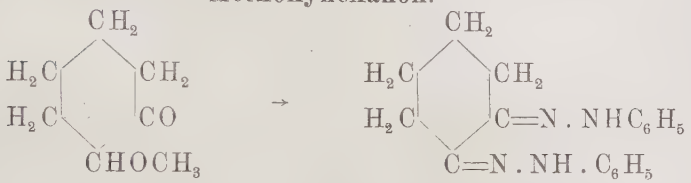
Versuch, das Methoxyhexanon nach Grignard zu behandeln.

Es wurde in der üblichen Weise Magnesiumjodmethyl dargestellt. 1 Mol. Magnesium wurde mit trockenem Äther (auf 0,1 Mol. Mg 30 ccm Äther) zusammengebracht, und dann 1 Mol. Jodmethyl, das in demselben Verhältnis in Äther gelöst war, zugesetzt. Der Kolben wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde 1 Mol. Methoxyhexanon im gleichen Vol. Äther gelöst zugegeben; es wurde keine Reaktion beobachtet. Darauf wurde nochmal wieder eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Reaktionsgemisch auf Eis

[1]) Ann. **343** S. 49.

gegossen. Nach dem Ansäuren mit verdünnter H_2SO_4 wurde versucht, durch Wasserdampfdestillation etwas zu isolieren und, nachdem sich im Destillat nichts als das Ausgangsmaterial vorgefunden hatte, der Destillationsrückstand einer näheren Untersuchung unterworfen. Die ätherische Lösung hinterließ nach Abdestillieren des Äthers das Ausgangsmaterial.

d) Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Methoxyhexanon.



1 g Methoxyhexanon wurde in eine Lösung von 5 g Phenylhydrazin in 3 g Eisessig eingetragen. Die Lösung färbte sich sofort rot. Es wurden hierauf 20 ccm Wasser hinzugegeben und die Flüssigkeit ½ Stunde auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt, um die Reaktion möglichst quantativ verlaufen zu lassen. Es bildete sich in der Hitze ein am Boden schwimmendes Oel, das beim Abkühlen zu einer roten Kristallmasse erstarrte. Die Kristalle wurden auf Ton getrocknet und aus heißem Äthylalkohol umkristallisiert. Sie wurden so in schönen filzartigen Nädelchen erhalten, die bei 150-151° schmolzen. Die Analyse ergab, daß das Osazon des Oxyhexanons entstanden war (Smp. nach Takens[1]) 151/52).

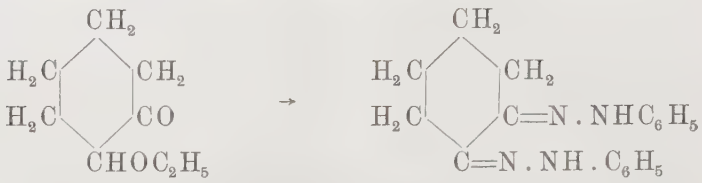
Analyse: 0,1709 g Substanz gaben 0,4654 g CO_2 und 0,1075 g H_2O.

Berechnet auf $C_{18}H_{20}N_4$	Gefunden:
C: 74	74,27.
H: 6,8	7,04.
N: 19,2	19,37.

0,1407 g Substanz gaben bei 17,5° und 754 mm Druck 23,8 ccm N.

[1]) Gött. Diss. 1910 S. 29.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Äthoxyhexanon.



Der entsprechende Versuch wurde mit dem Äthoxyhexanon angestellt. Er verlief in derselben Weise wie vorher. Auch hier bildete sich zunächst ein rotgefärbtes Öl, das beim Abkühlen erstarrte. Die Kristalle zeigten aus heißem Äthylalkohol umkristallisiert den Smp. 151°. Die Analyse stimmte wieder auf das Osazon des Oxyhexanons.

Analyse: 0,1167 g Substanz gaben 0,3171 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.

0,1263 g Substanz gaben bei 16° und 744 mm 20,6 ccm N.

Berechnet auf $C_{18}H_{20}N_4$	Gefunden:
C: 74	74,11.
H: 6,8	6,94.
N: 19,2	18,9.

Oxydation des Methoxyhexanons mit Permanganat zu Adipinsäure.

Die Oxydation des Methoxyhexanons gestaltete sich erheblich schwieriger als die des Oxyhexanons. 5 g Methoxyhexanon wurden mit einer Lösung von 6,2 g $KMnO_4$ in 450 ccm Wasser 2 Stunden lang geschüttelt. Der Äther war vorher fein gepulvert und hierauf mit Natronlauge zu einem Brei angerührt. Das Schütteln geschah in einem kupfernen Kessel, der mit einem weiteren Mantel versehen

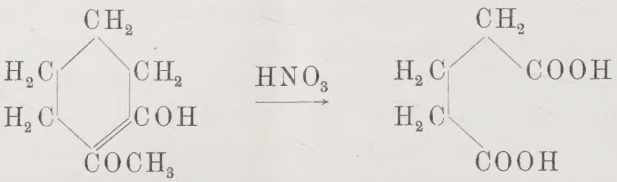
war. In diesen wurde während der Oxydation Wasserdampf eingeleitet und so die Temperatur in dem Kessel auf annäherd 100° gehalten. Nach zweistündigem Schütteln war Entfärbung eingetreten. Die Lauge wurde von dem entstandenen Braunstein abfiltriert und einer Dampfdestillation unterworfen. Es ging ein Öl über, das in der Vorlage erstarrte und als Ausgangsmaterial charakterisiert wurde. Der Rückstand der Dampfdestillation wurde wieder unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft. Ein Teil des Rückstandes wurde mit Alkohol ausgezogen und nach dem Abdunsten des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich feine Nadeln aus vom Smp. 144°.

Der andere Teil des Rückstandes wurde sofort in verdünnter H_2SO_4 gelöst, die Lösung mit wenig Wasser verdünnt und hierauf mit Äther ausgezogen. Es resultierten wiederum feine Kristallnadeln, die sich als identisch mit den zuerst erhaltenen erwiesen. Sie wurden beide aus heißem Wasser umkristallisiert und schmolzen dann bei 147/48°. Sie wurden durch das Silbersalz charakterisiert. Zu diesem Zweck wurde der Rückstand des ätherischen Auszuges, der noch Spuren von Wasser nebenbei enthielt, in Ammoniak gelöst und fraktioniert mit Silbernitratlösung gefällt. Der durch die ersten Tropfen gefällte Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat weiter mit Silbernitratlösung versetzt. Der so erhaltene Niederschlag des Silbersalzes wurde in der üblichen Weise auf Silber verarbeitet. Die Silberbestimmung ergab, daß Adipinsäure enstanden war.

Analyse: 0,1251 g Silbersalz gaben 0,0807 g Ag.

Berechnet auf $C_6H_8O_4Ag_2$	Gefunden:
Ag: 59,98	59,73.

e) Oxydation des Methoxyhexanons zu Glutarsäure durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,22.



In derselben Weise wie das Oxyhexanon wurde auch das Methoxyhexanon mit Salpetersäure oxydiert. Es zeigte sich jedoch ein kleiner Unterschied insofern als einmal die Ausscheidung von Kristallen länger ausblieb, dann aber auch die Reinigung des Oxydationsproduktes erheblich mehr Schwierigkeiten verursachte. Die entstandene Glutarsäure mußte über ihr Calciumsalz gereinigt werden. Die wässrige Lösung wurde mit Calciumchlorid versetzt und, da das Calciumsalz der Glutarsäure in Wasser zum Teil löslich ist, stark eingeengt. Die Glutarsäure wurde durch verdünnte H_2SO_4 wieder frei gemacht und die Lösung wiederum eingedampft, bis die tafelförmigen Kristalle der Glutarsäure auskristallisierten. Ihr Smp. lag bei 94/95°.

Analyse: 0,1138 g Substanz gaben 0,1886 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.

Berechnet auf $C_5H_8O_4$	Gefunden:
C: 45,4	45,20.
H: 6,1	5,92.

Um nochmal zu zeigen, daß das Oxyhexanon und das Methoxyhexanon dieselben Oxydationsprodukte geliefert hatten, wurde der Schmelzpunkt eines Gemisches beider Oxydationsprodukte genommen, der mit dem seiner Komponenten übereinstimmte.

Oxydation I	Oxydation II	Gemisch
Smp. 95/96	94/95	93/94.

Zusammenfassung.

Kapitel I. Das Oxyhexanon.

1. Die Benzoylverbindung.
2. Das Semicarbazon.

Kapitel II. Das Methoxyhexanon.

1. Die Darstellung mit alkoholischer Salzsäure.
2. Die Darstellung mit Jodmethyl.
3. Das Äthoxyhexanon.

Kapitel IIIa.

1. Das Oxim des Oxyhexanons.
2. Oxydation des Oxyhexanons mit Permanganat.
3. Oxydation mit Salpetersäure.

Kapitel IIIb.

1. Das Oxymethylen des Methoxyhexanons.
2. Das Semicarbazon dieser Oxymethylenverbindung.
3. Das Triketon des Methoxyhexanons.
4. Überführung des Äthoxy- in das Methoxyhexanon.
5. Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Methoxyhexanon.
6. Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Äthoxyhexanon.
7. Oxydation des Methoxyhexanons mit Permanganat.
8. Oxydation des Methoxyhexanons mit Salpetersäure.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Sirringhaus, wurde am 5. April 1887 zu Sundwig i. Westf. geboren. Nach vierjährigem Besuch der dortigen Volkschule bezog ich Ostern 1897 das Realgymnasium zu Iserlohn, das ich Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich in Göttingen dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften zu widmen. Von Ostern 1907 ab wandte ich mich dem speziellen Studium der Chemie zu und zwar zunächst an der Universität und der Technischen Hochschule in München, darauf an der Universität Berlin und schließlich wieder in Göttingen, wo ich auch meine Verbandsexamina ablegte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten:

In **Göttingen:** Borsche, Bousset, v. Braun, Coehn, F. Fischer, Herglotz, Hilbert, v. Hoffmann, Klein, Kötz, Liebisch, Mügge, Müller, Pompeckj, Riecke, Runge, Schwarzschild, Tammann, Verworn, Voigt, Wallach, Wiechert, Zsigmondy.

In **München** Universität: v. Baeyer, Röntgen. Techn. Hochschule: Dorn, Hofer, Lynen, Weber.

In **Berlin**: Diels, E. Fischer, Friedenthal, van 't Hoff†, Moeli, Nernst, Pfleiderer†, Pschorr, Stock, Wagner, Wölfflin.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Dank verpflichtet.